

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 14.

15. Juli 1910.

Redaktionsschluß für No. 15 am 18. Juli 1910.

11. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. A. Lindemann, Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. S. 609.

P. P. Koch, Bemerkungen zu dem behaupteten Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Zeemaneffekt. S. 612.

E. v. Schweidler, Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ -Strahlen. II. S. 614.

F. Ehrenhaft, Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen an Einzelteilchen, deren Ladungen die Ladung des Elektrons erheblich unterschreiten und auch von dessen Vielfachen abzuweichen scheinen. S. 619.

K. Przibram, Über die Ladungen im Phosphornebel. S. 630.

T. S. Carter, Absorption und Fluoreszenz des Rubidiumdampfes. S. 632.

R. Plank, Gleichungen und Tabellen für gesättigte und überhitzte Stickstoffdämpfe. S. 633.

L. Schiller, Alarmvorrichtung zum Luftdruckvariometer für Ballonfahrten. S. 643.

M. Th. Edelmann, Erregung von Stimmgabeln durch Preßluft. S. 645.

W. Krebs, Seltene Erscheinungen auf der Sonne. Grüne Strahlung und chromosphärisches Netz. S. 645.

L. Kann, Über neue Resonanz-

erscheinungen in Wechselstromkreisen. S. 648.

Vorträge und Reden:

A. L. Bernoulli, Neuere Einwände gegen die Helmholtzsche Theorie des Hörens. S. 649.

Besprechungen:

Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. S. 654.

Handbuch der medizinischen Anwendungen der Elektrizität einschließlich der Röntgenstrahlen. S. 655.

Berichtigung. S. 655.

Tagesereignisse. S. 656.

Personalien. S. 656.

Gesuche. S. 656.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

LANGLEY RESEARCH CENTER
LIBRARY, NASA

Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen¹⁾.

Von F. A. Lindemann.

Es ist in letzter Zeit gezeigt worden²⁾, daß sich der Verlauf der Atomwärmen verschiedener Elemente und Verbindungen durch die von Einstein³⁾ vorgeschlagene Funktion

$$c = \frac{3R}{n} \sum_{r_i} \frac{\left(\frac{\beta v_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta v_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta v_i}{T}} - 1\right)^2}$$

wiedergeben läßt, sofern man durch ein empirisches additives Glied, für welches vorläufig die Funktion $\gamma T^{\frac{1}{2}}$ gewählt wurde, der Arbeit Rechnung trägt, die bei der Wärmeausdehnung gegen die Kohäsionskräfte geleistet wird. Hierbei bedeutet R die Gaskonstante, n die Anzahl der vorhandenen verschiedenen Eigenfrequenzen, r_i eine der betreffenden Eigenfrequenzen, T die absolute Temperatur und β den

Quotienten $\frac{h}{k}$ des Planckschen Strahlungsgesetzes $= 4.865 \cdot 10^{-11}$ ⁴⁾, γ ist eine, jeder Substanz eigentümliche Konstante. Es soll im folgenden das zweite Glied $\gamma T^{\frac{1}{2}}$ vernachlässigt werden, da es für gewöhnlich nicht sehr ins Gewicht

fällt; wenn diese Arbeit gegen die Kohäsionskräfte später genauer bekannt sein wird, kann man sie übrigens ohne weiteres in die folgenden Gleichungen einführen. Bei manchen Substanzen mit komplizierter gebauten Molekülen muß man mehrere Eigenfrequenzen annehmen. Dagegen hat sich gezeigt, daß man bei den meisten Elementen, wie auch bei einigen einfachen anorganischen Verbindungen, mit einer Eigenfrequenz auskommen kann. Es soll hier untersucht werden, ob man nicht a priori etwas über ihre Größe aussagen kann.

Es läßt sich leicht zeigen, daß bei kleinen Schwingungsweiten die Kräfte, die ein Teilchen in seine Ruhelage zurücktreiben, proportional seiner Entfernung aus derselben sind¹⁾. Dieses Resultat ist unabhängig von der Funktion, durch welche die Abnahme der zwischen zwei Teilchen wirkenden Kraft mit der Entfernung ausgedrückt wird. Man kann also setzen

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \alpha x,$$

wobei m die Masse des Teilchens, x seine Entfernung aus der Ruhelage, t die Zeit und α gewissermaßen den Elastizitätskoeffizienten bedeutet. Die Lösung der Gleichung heißt:

$$x = A \cos \left(t \sqrt{\frac{\alpha}{m}} - \varepsilon \right),$$

d. h. das Teilchen führt Sinusschwingungen aus mit der Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

1 Aus Symmetriegründen folgt, daß bei einem homogenen einatomigen Körper auf ein Teilchen in der Ruhe-

NASA-TM-77759 19840027015

LIBRARY COPY

1910

1) Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

2) A. Magnus u. F. A. Lindemann, Zeitschr. für Elektrochemie 8, 269, 1910.

3) Ann. d. Phys. 22, 180, 1907. — Übrigens ist die obenstehende Formel etwas allgemeiner, doch, wie ich glaube, im Sinne der Einsteinschen Theorie, gefaßt.

4) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. S. 162.

Nimmt man nun an, daß am Schmelzpunkt die lebendige Kraft der Teilchen und somit die Amplitude der Schwingungen so groß ist, daß die Atome, bzw. deren Wirkungssphären, direkt zusammenstoßen, dann wird, wie bei einem Gase, die Energie unmittelbar durch Stoß übertragen und die ganze Gleichgewichtslage kommt in Bewegung. Die Temperatur kann jetzt nur gesteigert werden, nachdem die mittlere kinetische Energie der translatorischen Bewegung der Gleichgewichtslagen gleich der mittleren kinetischen Energie der Atome eines einatomigen Gases gleicher Temperatur geworden ist. Dies ließe eine molekulare Schmelzwärme von $\frac{3}{2} R T_s$

erwarten, wenn die Flüssigkeit gar nicht polymerisiert ist und wenn bei konstantem Volumen geschmolzen wird. Der Größenordnung nach kann dies wohl stimmen, aber es würde zu weit führen, an dieser Stelle nach obigen Gesichtspunkten die, allerdings verbesserungsfähige, jetzige Theorie der Flüssigkeiten umzuformen und mit den Tatsachen zu vergleichen; es ist dies auch ganz unwesentlich für die weitere Behandlung der oben gestellten Aufgabe.

Wenn man den Atomdurchmesser bzw. den Durchmesser der Wirkungssphäre $\sigma = r(1 - \rho)$ setzt, wobei r die Entfernung zweier benachbarter Atommittelpunkte und ρ die Entfernung der Oberflächen voneinander als Bruchteil von r bedeutet, so muß ein Atom um die Strecke $\frac{r\rho}{2}$ aus der Gleichgewichtslage schwingen, um das benachbarte Atom, das natürlich ebenso weit schwingt, zu berühren. Es muß also beim Durchgang durch die Ruhelage die lebendige Kraft

$$L = \int_{-\frac{r\rho}{2}}^{+\frac{r\rho}{2}} \alpha x dx = \frac{\alpha \rho^2 r^2}{8}$$

enthalten. Nach Einsteins Formel ist aber beim Betrachten einer linearen Oszillation beim Schmelzpunkt T_s die kinetische Energie eines Atoms beim Durchgang durch die Ruhelage

lage die Kräfte $f(x) - f(x) = 0$ in der Richtung der X -Achse wirken. Ist das Teilchen um die Strecke Δx aus der Ruhelage entfernt, so beträgt die wirkende Kraft, die wohl als stetig vorausgesetzt werden darf,

$$\begin{aligned} & f(x - \Delta x) - f(x + \Delta x) \\ &= f(x) - \frac{\Delta x}{1!} f'(x) + \frac{\Delta^2 x}{2!} f''(x) - \frac{\Delta^3 x}{3!} f'''(x) + \dots \\ & - f(x) - \frac{\Delta x}{1!} f'(x) - \frac{\Delta^2 x}{2!} f''(x) - \frac{\Delta^3 x}{3!} f'''(x) + \dots \\ &= -\Delta x \left\{ 2f'(x) + \frac{\Delta x^2}{2!} f'''(x) + \dots \right\}, \end{aligned}$$

d. h. die Größe der wirkenden Kraft ist proportional der Entfernung Δx des Teilchens aus der Ruhelage, wenn man von den zweiten und höheren geraden Potenzen von Δx absehen darf.

$$L = N \int_0^{T_s} \frac{\left(\frac{\beta v}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta v}{T}}}{(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1)^2} dT = N \cdot \frac{\beta v}{e^{\frac{\beta v}{T_s}} - 1},$$

wobei N die Anzahl Atome im Grammatom bzw. Moleküle im Grammolekül darstellt. Hierbei ist, wie vorhin erwähnt, von dem zweiten Gliede $\frac{1}{2} \gamma T_s^2$ abgesehen. Es ist ferner angenommen, daß man den Verlauf der Atomwärme durch eine Eigenfrequenz darstellen kann. Wenn man die höheren Potenzen von $\frac{\beta v}{T_s}$ vernachlässigt, ergibt dies

$$L = N \left(T_s - \frac{\beta v}{2} \right).$$

Es ist also angenähert

$$\frac{R}{N} \left(T_s - \frac{\beta v}{2} \right) = \alpha \frac{\rho^2 r^2}{8},$$

woraus

$$\alpha = \frac{8 R}{\rho^2 r^2 N} \left(T_s - \frac{\beta v}{2} \right)$$

folgt. Es ist also die Eigenfrequenz gegeben durch die Gleichung

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8 R \left(T_s - \frac{\beta v}{2} \right)}{\rho^2 r^2 N m}},$$

wobei m die Masse eines Atoms und folglich $Nm = M$ die Masse eines Grammatoms bzw. Grammoleküls des schwingenden Teilchens darstellt. Aufgelöst nach v folgt

$$v = \frac{\sqrt{2 R}}{\pi \rho} \sqrt{\frac{T_s}{M r^2} - \frac{R \beta}{2 \pi^2 \rho^2 r^2 M}}.$$

Diese Formel hat große Ähnlichkeit mit einer empirisch gefundenen¹⁾

$$v = \text{konst.} \sqrt{\frac{T_s}{M a}},$$

worin a das Atomvolumen bzw. Molekularvolumen darstellt; wenn man nämlich in der theoretisch abgeleiteten Formel das zweite relativ unbedeutende Glied vernachlässigt und ρ für alle Körper gleich annimmt, so folgt

$$v = \text{konst.} \sqrt{\frac{T_s}{M \gamma a^2}}.$$

Man kann die oben abgeleitete Gleichung durch Einführung der Dichte d unter der Annahme, daß die Atome tetraedrisch gelagert sind, was wohl für die meisten amorphen und für viele

1) A. Magnus u. F. A. Lindemann, Zeitschr. für Elektrochemie 8, 269, 1910.

kristallisierte Körper zutreffen dürfte, auf eine einfachere Form bringen. Die Entfernung zweier benachbarter Atommittelpunkte r beträgt

$$r = \sqrt[3]{\frac{a}{Nn}}$$

wobei n die Anzahl Atome im Molekül ist und die Anzahl Moleküle im Mol zu $6,175 \cdot 10^{23}$ angenommen¹⁾ wird. Da $a = \frac{M}{\rho}$ ist, folgt für die mittlere Eigenfrequenz

$$\nu = \frac{\sqrt{2R}}{\pi \rho} \sqrt{\frac{T_s N^{1/2} d^{1/2} n^{3/2}}{2^{1/2} M^{1/2}}} - \frac{R \beta d^{1/2} N^{1/2} n^{3/2}}{2 \pi^2 \rho^2 M^{3/2}}$$

$$= \frac{\sqrt{2^{1/2} \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 6,175^{1/2} \cdot 10^{14} \cdot T_s^{1/2} d^{1/2} n^{3/2}}}{\pi \rho M^{1/2}}$$

$$= \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 4,865 \cdot 10^{-11} \cdot 6,175^{1/2} \cdot 10^{14} \cdot d^{1/2} n^{3/2}}{2^{1/2} \pi \rho^2 M^{3/2}}$$

$$= 3,114 \cdot 10^{11} \frac{T_s^{1/2} d^{1/2} n^{3/2}}{\rho M^{3/2}} - 1,179 \cdot 10^{12} \frac{d^{1/2} n^{3/2}}{\rho^2 M^{3/2}}$$

Wenn man nach der Clausius-Mossottischen Theorie²⁾ die Raumerfüllung aus der Dielektrizitätskonstanten berechnet, ergibt sich

$$\rho = \sqrt[3]{n \left(1 - \sqrt[3]{\frac{D-1}{D+2}} \right)}$$

wobei D die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Es läßt sich nun die Eigenfrequenz aus lauter bekannten Daten in absolutem Maße berechnen. Um zu zeigen, daß die Formel, wenigstens der Größenordnung nach brauchbare Werte liefert, soll hier die Eigenfrequenz des Flußspats berechnet werden. Wenn der Schmelzpunkt zu 1603° , die Dichte zu 3,18 und die Dielektrizitätskonstante zu 6,7 angenommen wird, ergibt sich

$$\rho = \sqrt[3]{\frac{3}{1 - 1,105 \sqrt{\frac{D-1}{D+2}}}}$$

$$= 1,443 (1 - 0,9642) = 0,0508,$$

$$\nu = 3,114 \cdot 10^{11} \frac{1603^{1/2} \cdot 3,18^{1/2} \cdot 3^{3/2}}{0,0508 \cdot 78,1^{3/2}}$$

$$- 1,179 \cdot 10^{12} \frac{3,18^{1/2} \cdot 3^{3/2}}{0,0508^2 \cdot 78,1^{3/2}}$$

$$= 21,03 \cdot 10^{12} - 3,551 \cdot 10^{12} = 17,68 \cdot 10^{12},$$

was Reststrahlen bei $\frac{3 \cdot 10^{10}}{17,68 \cdot 10^{12}} \text{ cm} = 17,96 \mu$ erwarten ließe. In der Tat sind solche bei $24,5 \mu$ beobachtet worden. Es folgt eine Tabelle der berechneten und gefundenen Werte von ν bei denjenigen Stoffen, für welche die nötigen Daten vorlagen. Die in der Literatur

vorhandenen Werte der Dielektrizitätskonstanten weichen so stark voneinander ab, daß meistens die Eigenfrequenz unter Zugrundelegung des größten und kleinsten angegebenen Wertes berechnet wurde.

Substanz	Mol.-Gew.	Dichte	Schmelzpunkt	Dielektrizitätskonst.	$\nu \cdot 10^{-12}$ berechnet	$\nu \cdot 10^{-12}$ gefunden	Abweich. Prozent
KCl	74,5	1,97	1031°	4,75	5,12	4,74	+ 8,1
				4,94	5,41		+ 14,1
NaCl	58,5	2,17	1083°	5,6	8,87	5,8	+ 52,8
				6,12	10,62		+ 83,2
CaF ₂	78,1	3,18	1603°	6,7	17,68	12,3	+ 43,6
				6,92	19,34		+ 57,2
SiO ₂	60,0	2,65	1700°	4,27	9,77	14,45	+ 32,6
				5,06	12,56		+ 13,4
S	32	2,07	387°	2,24	1,55	5,6	- 72
				4,22	3,40		- 39,3
Diamant	12	3,52	4400°	5,50	49,0	27,6	+ 77,6
							Im Mittel + 16,3

Da die Clausius-Mossottische Theorie bei nicht runden Atomen für die Raumerfüllung y sicherlich keine exakten Werte liefert und da die Unsicherheit der Werte proportional dem Ausdruck

$$1 - 1,105 \sqrt[3]{y}$$

ist, wobei

$$1,105 \sqrt[3]{y}$$

etwa 0,9 beträgt, und da man bei einer Verbindung jedenfalls nicht tetraedrische Lagerung der Atome voraussetzen darf, so kann man die obige Übereinstimmung wohl als befriedigend bezeichnen. Es hat sich gezeigt, daß ρ bei vielen Substanzen, so namentlich bei den Metallen, nahezu den gleichen Wert hat. Man kann also, ohne einen sehr großen Fehler zu begehen, unter Vernachlässigung des Korrektionsgliedes die Eigenfrequenz nach der Formel

$$\nu = \text{konst.} \sqrt{\frac{T_s}{M \sqrt{a^2}}}$$

berechnen, nachdem man durch Einsetzung einer bekannten Eigenfrequenz die Konstante bestimmt hat. Wie gut dies bei homologen Salzen stimmt, zeigt folgende Tabelle der nach obiger Formel berechneten und gefundenen Werte der Reststrahlenwellenlängen der bis jetzt bestimmten Alkalihaloide. Dabei ist die Konstante aus der Eigenfrequenz des Sylvins zu

$$4,23 \cdot 10^{12}$$

bestimmt worden.

Substanz	λ ber.	λ gef.	Mittel
KCl	—	62,0	70,3
KBr	85,6	75,6	86,5
KJ	112,2	—	96,7
NaCl	49,8	46,9	53,6
			51,7

1) Nach Planck, Rutherford, Perrin, Regeuer u. a.

2) Clausius, Ges. Abh. II, 135, 1857.

Die für die Rechnung benutzten Schmelzpunkte sind der Arbeit von Tammann und Hüttner¹⁾ entnommen. Die angegebenen beobachteten Wellenlängen entstammen der Publikation von Rubens und Hollnagel²⁾.

Aus dem Verlaufe der Atomwärmen³⁾ sind die Eigenfrequenzen einer Anzahl Elemente bestimmt worden⁴⁾. Auch folgende Tabelle zeigt, daß die Werte von ρ in erster Annäherung konstant gesetzt werden dürfen. ν ist berechnet nach der Formel

$$\nu = 2,06 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M \cdot \sqrt{a^2}}}$$

Die mit „ ν gef.“ bezeichneten Werte haben sich durch einen Vergleich der Einsteinschen Funktion mit allen zugänglichen Messungen der Atomwärme ergeben.

Element	$\nu \cdot 10^{12}$ — gef.	$\nu \cdot 10^{12}$ — ber.
<i>Bi</i>	klein	1,4
<i>Pb</i>	1,2	1,4
<i>Sn</i>	2,7	1,8
<i>Cd</i>	2,7	2,1
<i>Sb</i>	3,1	2,3
<i>Pt</i>	3,1	3,1
<i>Ag</i>	3,3	3,2
<i>Zn</i>	3,7	3,1
<i>Mg</i>	5,1	5,4
<i>Cu</i>	5,3	4,7
<i>Al</i>	6,8	5,6
<i>Cr</i>	7,2	5,9
<i>Y</i>	2,7	1,4
<i>S</i>	5,5	3,0
<i>Si</i>	10,7	7,0
Graphit	22,6	19,3
Diamant	27,3	20,8

Wenn auch von einer strengen Übereinstimmung keine Rede sein kann, so scheint doch aus der Tabelle zu folgen, daß der wirklich von den Atomen eingenommene Raum annähernd proportional dem Atomvolumen ist, wie Betrachtungen ganz anderer Art schon lange wahrscheinlich gemacht haben. Andererseits kann man nach obigen Gesichtspunkten den wahren Atomdurchmesser bzw. den wahren Durchmesser der Wirkungssphären der Atome in festen Körpern berechnen.

Wie Einstein ausgesprochen hat⁵⁾, ist es sehr wohl denkbar, daß nichtgeladene schwingende Teilchen die Träger der Wärme bei den festen Körpern sind. Dies scheint sich nach

den neueren Untersuchungen des Herrn Reinkober¹⁾, der den Diamanten auf Reststrahlen in dem fraglichen Gebiet untersucht hat, zu bestätigen, indem hier keine Reststrahlen gefunden wurden. Bei anorganischen Verbindungen dagegen, bei denen die elektrischen Ladungen wohl zum mindesten unsymmetrisch zum Schwingungsmittelpunkt liegen, kann man wahrscheinlich die Eigenschwingungen der Träger der Wärme optisch nachweisen. Es wird gegenwärtig von mir durch Messungen der Atomwärme untersucht, ob der Verlauf derselben in Körpern von bekannter Eigenfrequenz sich durch die Einsteinsche Formel, unter Annahme der optisch gefundenen Eigenfrequenz, darstellen läßt. Die Atomwärme von Quarz läßt sich durch Einführen der Eigenfrequenz, die die Reststrahlen bei $21,7 \mu$ hervorruft, befriedigend wiedergeben. Es liegt ferner eine Messung der Atomwärme von *NaCl* zwischen -78 und -188 von Sir James Dewar²⁾ vor, welche mit der aus den Reststrahlen bei $51,7 \mu$ berechneten Atomwärme übereinstimmt. Die Tatsache, daß sich mit Hilfe derselben Formel sowohl die optisch nachweisbaren, wie die aus den Atomwärmen bestimmten Eigenfrequenzen wenigstens der Größenordnung nach berechnen lassen, legt jedenfalls den Schluß nahe, daß es sich in beiden Fällen um dieselben schwingenden Gebilde handelt.

Interessant ist vielleicht ferner die Folgerung aus obigen Betrachtungen, daß mit steigender Temperatur die Reststrahlen einer Substanz proportional ihrem linearen Ausdehnungskoeffizienten nach dem ultraroten Teile des Spektrums verschoben werden müssen.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Professor Nernst für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen tiefsten Dank auszusprechen.

1) Reinkober, Dissert. Berlin 1910.

2) Proc. of the Royal Society. Vol. A, 76, 1905.

(Eingegangen 25. Juni 1910.)

Bemerkung zu dem behaupteten Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Zeemaneffekt.

Von Peter Paul Koch.

In zwei kurzen, in letzter Zeit veröffentlichten Notizen haben Amano und Nagaoka¹⁾ bzw. Nagaoka²⁾ mitgeteilt, daß beim Beobachten senkrecht zum Magnetfeld die Auf-

1) Diese Zeitschr. 10, 159, 1909

2) Nature 81, 188, 1909.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 215, 1905.

2) Phil. Mag. May 1910.

3) A. Magnus u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 269, 1910.

4) Vgl. demnächst erscheinende Dissertation Lindemann. Berlin.

5) Ann. d. Phys. 22, 800, 1907.